



TITLE:

Development of the accurate electronic-structure theory for the ground and excited states of molecules.(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yasuda, Koji

CITATION:

Yasuda, Koji. Development of the accurate electronic-structure theory for the ground and excited states of molecules.. 京都大学, 1997, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202324>

RIGHT:

氏 名	やす だ こう じ 安 田 耕 二
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1636 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 ・ 生 物 化 学 専 攻
学位論文題目	Development of the accurate electronic-structure theory for the ground and excited states of molecules. (分子の基底・励起状態に対する正確な電子構造理論の開発)
論文調査委員	(主 査) 教 授 中 辻 博 教 授 藤 本 博 教 授 山 邊 時 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は分子に対する正確な電子構造理論の開発, 及び, 金属錯体の励起状態の理論的研究についてまとめたものであり, 4章からなっている。

第1章ではクロミルクロライド (CrO_2Cl_2) の可視紫外吸収スペクトルを SAC-CI 法を用いて理論的に研究し, 実験スペクトルを励起エネルギー, 振動子強度共に定量的に説明し, 電子励起状態の性質を明らかにしている。これらの吸収は可視領域では配位子非結合性軌道から, 真空紫外領域では金属と配位子の結合性軌道から, 共に金属と配位子の反結合性軌道への励起で特徴づけられる。また真空紫外領域には中程度の振動子強度を持つ多くの状態が存在し, それらの重ね合せによりこの領域には振動構造が観測されないことや, 可視吸収端に含まれる電子状態の数と対称性, 及び, 3 eV 付近に存在するこの分子の光分解を引き起こす状態の性質について明らかにしている。

第2章ではスズ錯体 SnH_4 , $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ の真空紫外吸収スペクトルを SAC-CI 法を用いて理論的に研究し, その電子励起状態の性質を明らかにしている。 SnH_4 では, 9 eV 付近に観測されている幅広い吸収ピークが, Sn と H の結合性軌道から, Sn 原子のリュードベリー 6s 及び 5d 軌道への励起の重ね合わせであることが示された。これらのリュードベリー軌道はその節の位置から Sn-H 反結合性軌道との重なりが大きく, そのため強い吸収を与える。 $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ においては, 7 及び 9 eV に観測される2つの吸収ピークが, Sn と C の結合性軌道から, それぞれ Sn 原子のリュードベリー 6s 及び 6d 軌道への励起であることが示された。Sn-C 反結合性軌道では C の p 軌道が節を持つために, Sn-H 反結合性軌道より節を1つ多く持ち, リュードベリー 6d 軌道への励起が強い吸収を与え, そのため SnH_4 と異なる吸収スペクトルが得られることを明らかにしている。

第3章では密度方程式を用いた密度行列の直接決定法を報告している。自然には2体の相互作用しかないので, 重要な物理量は全て2次の密度行列から求めることができる。より複雑な波動関数を使うことなく, 2次の密度行列を直接決定するために, 中辻が1976年に発表した, シュレーディンガー方程式と等価

な、密度行列を変数とする密度方程式を解く方法を報告している。まずグリーン関数法に基づき高次の密度行列を低次の密度行列で系統的に近似し、その結果を厳密解と比較し、この新しい近似が一般の原子、分子に対しても十分な精度であることが示された。次に、この近似と密度方程式を組み合わせ、繰り返し法により初めて一般の原子、分子の密度行列が直接決定された。本論文以前には密度行列の直接決定は Be 以外成功例の報告はなかったが、本論文では水、アンモニア、エタン、一酸化炭素、アセチレン等の普通の分子についてもうまくゆくことが報告されている。さらに計算された密度行列や双極子、四重極子を厳密解の値と比較し、この方法が他の方法に比べてより優れた密度行列を与えること、系が大きくなればより正確になることが示された。また得られた 2 次の密度行列は、P、Q、G 条件と呼ばれるパウリの原理からくる必要条件をかなり良く満たし、1 次の密度行列はその必要十分条件を完全に満たすことを明らかにしている。

第 4 章では全分子の波動関数を一度に求めずに、各部分の波動関数をまず求め、それから全体の波動関数を組み立てる方法を量子化学へ応用した結果を報告している。全波動関数を展開する最適な関数系として、各部分の密度行列を擬縮退系の摂動論で求め、その固有関数を用いている。また 1 粒子軌道への依存性を調べ、自然軌道が良い結果を与えることが示された。次にこの方法をフッ化水素分子の離離過程や、ポリアセチレンの基底状態に応用し、分子が大きくなっても、既存の方法より少ない自由度にもかかわらず、より良い精度の結果が得られることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、分子に対する正確な電子構造理論の開発、及び、金属錯体の励起状態の理論的研究についてまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 自然界には 2 体の相互作用しかないので、波動関数より簡単な 2 次の密度行列から全ての物理量を求めることができる。中辻は 1976 年にシュレーディンガー方程式と等価な、密度行列を直接決定するための密度方程式を発表していたが、申請者はグリーン関数の手法を用いて、この方程式をうまく解くことができることを示し、波動関数を全く用いることなく密度行列を直接求める方法を開拓した。この種の方法は従来 Be 以外では成功例が無かったが、本論文の方法は水、エタン、アセチレン等の普通の分子でも可能であり、波動関数を用いる伝統的な方法に比べて、より正確な密度行列が得られることが示された。この方法による将来の展開には大きな期待が寄せられている。

2. 全分子の波動関数を一度に求めるかわりに、その構成部分の波動関数をまず求め、それから全体の波動関数を組み立てる方法を開発した。幾つかの分子に応用した結果、この方法が分子の大きさによらず、極めて少ない自由度で良い精度の結果を与えることが示された。

3. 励起分子の研究に適した SAC-CI 法を用いて Cr 及び Sn の 4 配位錯体の電子励起状態を理論的に研究し、励起スペクトルを系統的に同定することに成功し、それらの性質を明らかにした。

以上、要するに本論文は分子に対する正確な電子構造理論の開発と、金属錯体の励起状態に関する理論的研究をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

また、平成9年2月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。